

CONCESION



PR/E/2000/195031

195031

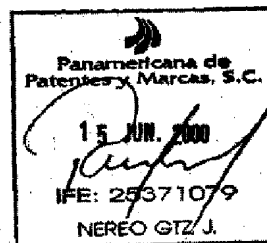
TITULAR(ES): PPG INDUSTRIES OHIO, INC.

DOMICILIO(S): 3800 WEST 143 RD. STREET, CLEVELAND OHIO, 44111, E.U.A.

DENOMINACION: TRATAMIENTO SUPERFICIAL REPELENTE DEL AGUA CON IMPRIMADOR INTEGRADO

CLASIF.INT : C03C17/00, C03C17/30

INVENTOR(ES): GEORGE B. GOODWIN



NUMERO: 9505370 **FECHA DE PRESENTACION:** 15 DE DICIEMBRE DE 1995 **HORA:** 15:49

PAIS: US **FECHA:** 27 DE DICIEMBRE DE 1994 **NUMERO:** 363,803

19 DE ENERO DE 2000

LIC. JORGE AMIGO CASTAÑEDA

TRATAMIENTO SUPERFICIAL REPELENTE DEL AGUA
CON IMPRIMADOR INTEGRADO

5

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUD RELACIONADA

Esta solicitud es una continuación en parte de la Solicitud U.S. No. de Serie 08/220.353 presentada el 30 de
10 Marzo de 1994, que es una continuación en parte de la Solicitud U.S. No. de serie 07/589.235 presentada el 28 de Septiembre de 1990, ahora Patente U.S. No. 5.308.705, que es una continuación en parte de la Solicitud No. de Serie 07/503.587 presentada el 3 de Abril de 1990, que es ahora
15 Patente U.S. No. 4.983.459.

ANTECEDENTES

Por lo general, la presente invención se refiere al
20 campo del tratamiento superficial y, más particularmente, al campo de la producción de una superficie repelente del agua sobre diversos sustratos, y más particularmente a la mejora de la durabilidad de dichas superficies repelentes del agua.

25

LA TÉCNICA ANTERIOR

La solicitud de Patente Europea No. 92107814.3 (Publicación Número 0 513 690 A2) de Yoneda y col. describe
30 un sustrato tratado superficialmente que tiene al menos dos capas superficiales tratadas donde la primera capa más exterior se obtiene por tratamiento con un compuesto que

forma una superficie que tiene un ángulo de contacto de al menos 70° contra el agua y la segunda capa por debajo se obtiene por tratamiento con al menos un compuesto de silano reactivo seleccionado entre compuestos de isocianato silano y compuestos de silano hidrolizables.

Las Patentes U.S. Nos. 4.983.459 y 4.997.684 de Franz y col. describen respectivamente, un artículo y un método para proporcionar una superficie no humectante duradera sobre vidrio por tratamiento con un perfluoralquilalquil silano y un telómero de olefina fluorado.

En la Patente U.S. No. 5.308.705 de Franz y col. se describe la provisión de propiedades superficiales no humectantes a sustratos distintos del vidrio por tratamiento con un perfluoralquilalquil silano y un telómero de olefina fluorada.

En la Patente U.S. No. 5.328.768 Goodwin describe un sustrato de vidrio cuya superficie está tratada con primero una capa de imprimación de sílice y segundo un perfluoralquilalquil silano.

20

COMPENDIO DE LA INVENCION

La presente invención proporciona una superficie de sustrato con alta repelencia del agua y alta lubricidad. La durabilidad de la repelencia a la suciedad y el agua de una superficie de sustrato se mejora aplicando a la superficie del sustrato un compuesto perfluoralquilalquilsilano y un compuesto silano hidrolizable. El compuesto silano hidrolizable es un compuesto capaz de condensación hidrolítica para formar gel de sílice y funciona como un compuesto de imprimación integral. El tratamiento superficial de la presente invención proporciona

30

disolvente aprótico, preferiblemente un alcano o mezcla de alcanos, o un disolvente fluorado. La solución preferida de la presente invención se aplica a la superficie del sustrato mediante cualquier técnica convencional tal como inmersión, flujo, frotado o pulverización. El disolvente se evapora y la composición forma una superficie duradera, no humectante, lubricante con resistencia a la abrasión mejorada. La presente invención proporciona los beneficios de la durabilidad de un imprimador sin la etapa adicional de aplicar una capa imprimadora separada. El empleo del silano completamente hidrolizable mejora la resistencia a la humedad, a la luz ultravioleta y a la abrasión del tratamiento superficial de silano como se mide por la Cámara de Condensación de Cleveland, QUV (con lámparas FS40 o B313), y ensayos de abrasión de rastra en húmedo, indicando una vida media más larga del producto útil.

Los silanos preferidos capaces de hidrólisis a gel de sílice tienen la fórmula general SiX_4 , donde X es un radical tal como halógeno, alcoxi o acilo, preferiblemente cloro, bromo, yodo, metoxi, etoxi y acetoxi. Los silanos hidrolizables preferidos incluyen tetraclorosilano y tetraacetoxisilano.

Los silanos, SiX_4 , proporcionan dos funciones. Una es convertirse en parte del recubrimiento e impartir resistencia a la degradación atmosférica y a la abrasión. Otra función es secar el disolvente. Los disolventes hidrocarbonados típicos pueden contener 50 a 200 ppm de agua. Otros disolventes pueden ser mucho más elevados en contenido de agua. Por ejemplo, un disolvente conteniendo 200 ppm de agua tendría suficiente agua presente para desactivar un perfluoralquilalquilsilano a una concentración del 0,5 por ciento en peso. El silano

completamente hidrolizable es capaz de eliminar o reducir el contenido de agua del disolvente antes de la adición del perfluoralquialquilsilano. De otro modo, la desactivación del agua del perfluoralquialquilsilano conduciría a una deposición de recubrimiento insuficiente o de muy pobre durabilidad.

Los perfluoralquialquilsilanos preferidos tienen la fórmula general $R_m R'_n SiX_{4-m-n}$, donde R es un radical perfluoralquialquilo; m es típicamente uno, n es típicamente cero o uno, y m+n es menos de 4; R' es un radical vinilo o alquilo, preferiblemente metilo, etilo, vinilo o propilo; y X es preferiblemente un radical tal como halógeno, aciloxi y/o alcoxí. Los restos perfluoralquilo preferidos en los radicales perfluoralquialquilo oscilan entre CF_3 y $C_{30}F_{61}$, preferiblemente entre C_6F_{13} y $C_{18}F_{37}$ y más preferiblemente C_8F_{17} y $C_{12}F_{25}$; el resto alquilo es preferiblemente etilo. R' es preferiblemente metilo o etilo. Los radicales preferidos para X incluyen radicales hidrolizables cloro, bromo, yodo, metoxi, etoxi y acetoxi. Los perfluoralquialquilsilanos preferidos de acuerdo con la presente invención incluyen perfluoralquiletiltriclorosilano, perfluoralquiletiltrimetoxisilano, perfluoralquiletiltriacetoxisilano, perfluoralquiletildicloro(metil)silano y perfluoralquiletildietoxi(metil)silano.

Estos perfluoralquiletilsilanos preferidos parecen reaccionar con los sitios de unión en la superficie del sustrato sobre una base molecular. El enlace superficial fuerte de los perfluoralquiletilsilanos produce una superficie de sustrato duradera que muestra un elevado ángulo de contacto con una gota de agua, indicando alta repelencia al agua.

Los disolventes adecuados incluyen isopropanol, etanol, hexano, heptano, espíritu mineral, acetona, tolueno y nafta. Los disolventes preferidos son alcanos o disolventes hidrocarbonados halogenados tales como triclorotrifluoretano y cloruro de metileno y compuestos orgánicos perfluorados tales como perfluorcarbonos. Se prefieren las concentraciones de aproximadamente 0,005 a 50, preferiblemente aproximadamente 0,05 a 5 por ciento de silano. El disolvente se evapora preferiblemente por simple secado al aire a temperatura ambiente, o puede separarse por frotamiento. Los silanos también pueden estar entrecruzados para formar un recubrimiento más duradero. Preferiblemente, el curado se lleva a cabo mediante calentamiento de la superficie tratada con silano. Típicamente, se prefieren las temperaturas de curado de al menos 150°F (aproximadamente 66°C), particularmente por encima de 200°F (aproximadamente 93°C). Es adecuado un ciclo de curado de aproximadamente 200°F (aproximadamente 93°C) durante aproximadamente 30 minutos. Pueden ser más eficaces temperaturas más altas y tiempos de calentamiento más cortos. Puede preferirse un ciclo de curado de 2 a 5 minutos de 400 a 500°F (aproximadamente 204 a 260°C), particularmente aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 470°F (aproximadamente 243°C). Las superficies de sustrato pueden, alternativamente, ponerse en contacto con el perfluoralquilalquilsilano en forma de vapor.

Los ángulos de contacto indicados anteriormente se miden por el método de la gota sesil utilizando un indicador de burbuja captador modificado fabricado por Lord Manufacturing, Inc., equipado con ópticos goniométricos Gaertner Scientific. La superficie a medir se coloca en una posición horizontal, cara arriba, delante de una fuente de

luz. Se coloca una gota de agua encima de la superficie
delante de la fuente de luz de modo que pueda verse el
perfil de la gota sesil y se mide el ángulo de contacto a
través del telescopio del goniómetro equipado con
5 graduación protractora circular.

Las cámaras de desintegración atmosférica incluyen
Cámara de Condensación de Cleveland (CCC) y Analizador QUV
(productos de The Q-Panel Company, Cleveland OH). La cámara
CCC se hizo funcionar a una temperatura de vapor de 140°F
10 (60°C) en un entorno ambiental interior que resulta en una
condensación constante de agua sobre la superficie de
ensayo. El Analizador QUV se hace funcionar con ciclos de 8
horas UV (ya sea con lámparas B313 o FS40) a una
temperatura de panel negro de 65-70°C y 4 horas de
15 condensación de humedad a 50°C.

La presente invención se entenderá adicionalmente a
partir de las descripciones de los ejemplos específicos que
siguen.

EJEMPLO I

20 Se preparó una solución mezclando un gramo de
tetraclorosilano y un gramo de perfluoralquilsilano
en 40 gramos de triclorotrifluoretano (disolvente Freon®
TF, un producto de DuPont). El perfluoralquilsilano
comprende perfluoralquiletiltriclorosilanos, donde los
25 restos perfluoralquilo comprenden primariamente C_6F_{13} a
 $C_{18}F_{37}$. Para comparación se mezcló una solución de control
sin el tetraclorosilano. Las soluciones se aplicaron a la
superficie atmosférica de vidrio de flotación Solex® de 3,9
milímetros de espesor (producto de PPG Industries, Inc.)
30 con una almohadilla de algodón. Se curaron los cupones a
200°F (93°C) durante una hora. El silano en exceso se
retiró de las superficies del vidrio mediante lavado con

disolvente. Los cupones se sometieron a desintegración atmosférica en las cámaras de desintegración CCC y QUV-FS40. La eficacia del recubrimiento se midió por el ángulo de contacto de una gota sesil de agua. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla I

CCC			QUV-FS40		
Horas	Imprimador	Sin imprimador	Horas	Imprimador	Sin imprimador
0	105°	105°	0	107°	106°
496	102°	87°	319	106°	102°
927	67°	60°	1332	91°	89°
1669	49°	40°	2115	83°	79°
			2498	78°	70°
			2943	72°	57°

EJEMPLO II

Se prepararon 4 soluciones, cada una de las cuales estaba al 0,5 por ciento en peso de perfluorhexiletiltriclorosilano en disolvente Isopar L (producto de Exxon), una mezcla de alcanos. Las soluciones tenían concentraciones de tetraclorosilano de 0,0, 0,2, 0,45 y 0,79 por ciento en peso. El orden de adición fue Isopar L, tetraclorosilano y perfluoralkyletiltriclorosilano para utilizar el reactivo secante del disolvente mediante el tetraclorosilano hidrolizable. Estas cuatro soluciones se recubrieron sobre la superficie de estaño de cupones de vidrio de flotación claro de 0,182 pulgadas (4,6 milímetros) de espesor. Las muestras se ensayaron en la cámara CCC. La eficacia del recubrimiento se midió por el ángulo de contacto de una gota sesil de agua. Puede verse en la siguiente tabla que

el aumento de concentración de silano hidrolizable dentro de este rango mejora la durabilidad del tratamiento superficial con perfluoralquialquilsilano.

Tabla II

Horas	Ángulo de contacto CCC (°)			
	Concentración de imprimador			
	(por ciento en peso)			
	0	0,2	0,45	0,79
0	115	115	114	114
122	81	89	105	105
284	54	65	77	81
475	36	44	58	69
642	--	--	--	47

5

EJEMPLO III

Se prepararon cuatro soluciones, cada una de las cuales estaba al 2,5 por ciento en peso del perfluoralquiletiltriclorsilano descrito en el Ejemplo I y 10 2,5 por ciento en peso de perfluoralquiletileno en disolvente Fluorinert® FC-77 (un producto de 3M). Las soluciones tuvieron concentraciones de tetraclorosilano de 0,0, 1,0, 2,0 y 5,0 por ciento en peso. Estas cuatro soluciones se recubrieron sobre la superficie de estaño de 15 cupones de vidrio de flotación claro de 0,187 pulgadas (4,7 milímetros) de espesor. Los cupones se curaron a 300°F (149°C) durante 15 minutos. Las muestras se ensayaron en las cámaras CCC y QUVB-313. La eficacia del recubrimiento se midió por el ángulo de contacto de una gota sesil de 20 agua. Los resultados se dan en las siguientes tablas.

Tabla IIIA

Horas	Ángulo de contacto CCC (°)			
	Concentración de imprimador			
	(por ciento en peso)			
	0	1,0	2,0	5,0
0	113	113	115	114
162	95	109	114	112
348	73	81	98	93
684	31	41	43	34

Tabla IIIB

Horas	Ángulo de contacto QUVB-313 (°)			
	Concentración de imprimador			
	(por ciento en peso)			
	0	1,0	2,0	5,0
0	113	114	117	116
566	107	111	111	109
1375	82	95	95	87
2095	72	80	84	71

EJEMPLO IV

Se prepararon soluciones comprendiendo 0,5 por ciento en peso de perfluoralquiletiltriclorosilano con y sin 0,5 por ciento en peso de tetraclorosilano en disolvente Isopar L. Se emplearon tres perfluoralquiletiltriclorosilanos:

10 1H,1H,2H,2H-tridecafluorocetiltriclorosilano ("octil"),
 1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodeciltriclorosilano ("decil") o
 una mezcla de perfluoralquiletiltriclorosilanos descrita en
 el Ejemplo I. Se utilizaron en el estudio cupones de vidrio
 Solex® templado y cupones de vidrio de flotación claros que
 15 habían experimentado un tratamiento de calor que simula un
 ciclo de combado (sin comba significativamente). El vidrio

Solex era de 0,157 pulgadas (4 milímetros) de espesor, el de flotación claro era de 0,090 pulgadas (2,3 milímetros) de espesor y las superficies de estaño estaban tratadas. Las muestras se ensayaron en la cámara QUVB-313 y en un Wet Sled Abrader (dispositivo de abrasión de rastra en húmedo, Sheen Instruments LTD, Modelo 903). El Wet Sled Abrader se modificó habitualmente con un bloque de aluminio que mantenía dos palas limpiaparabrisas automotoras. El ensayo de abrasión de rastra en húmedo así configurado tiene una carga de brazo frotador de presión inusualmente elevada y se hace parcialmente en húmedo y parcialmente en seco. Estos arañazos del frotador son mucho más graves que los utilizados normalmente en los vehículos. La eficacia del recubrimiento se midió por el ángulo de contacto de una gota sesil de agua. El signo "+" se refiere a la presencia de tetraclorosilano en las formulaciones de recubrimiento de las siguientes tablas.

Tabla IVA

Horas	Ángulo de contacto QUVB-313 (°)					
	octil	octil+	decil	decil+	mezcla	mezcla+
0	116	112	111	115	111	118
163	102	105	87	112	102	116
352	95	95	84	107	100	111
496	82	88	74	102	89	106
659	79	80	66	93	82	99
827	70	85	60	89	82	103

20

Tabla IVB

Ciclo s	Ángulo de contacto de abrasión de rastra en húmedo (°)					
	octil	octil+	decil	decil+	mezcla	mezcla+

0	113	117	111	116	115	117
200*	86	104	79	108	86	108
600*	52	99	78	106	79	105
5000	35	84	47	91	82	92

*Estos datos (a 200 y 600 ciclos) se obtuvieron con una suspensión de 0,5 por ciento en peso de Hi-Sil® 233 sílice precipitada sintética en agua. Los datos para 5000 ciclos se obtuvieron utilizando solamente agua desionizada.

EJEMPLO V

Se preparó una solución de control mezclando 95 gramos de disolvente FC-77, 2,5 gramos de perfluoralquiletiltriclorosilanos (perfluoralquilo = C_6F_{13} a $C_{18}F_{37}$) y 2,5 gramos de perfluoralquiletileno. Se preparó una solución conteniendo el imprimador mezclando 188 gramos de disolvente FC-77, 5 gramos de perfluoralquiletiltriclorosilanos, 5,0 gramos de perfluoralquiletileno (perfluoralquilo = C_6F_{13} a $C_{18}F_{37}$), y 2 gramos de tetraclorosilano. La solución de imprimador solamente, se preparó a partir de 198,4 gramos de disolvente FC-77 y 1,6 gramos de tetraclorosilano. Estas soluciones se aplicaron a la superficie de estaño de un vidrio de flotación claro de 4,9 milímetros de espesor con una almohadilla de algodón. Los cupones seleccionados se recubrieron con la solución de imprimado antes del recubrimiento con la solución de control o la solución conteniendo perfluoralquilalquilsilano y tetraclorosilano. Los cupones se curaron a 300°F (149°C) durante 15 minutos. El exceso de silano se retiró de las superficies del vidrio mediante lavado con disolvente. Los cupones se sometieron a desintegración atmosférica en la CCC. La eficacia del recubrimiento se midió por el ángulo de contacto de una

gota sesil de agua.

Tabla V

Horas	Ángulo de contacto CCC (°)			
	Sin capa de imprimado		Capa de imprimado	
	Sin	Imprimado	Sin	Imprimado
	imprimado integral	integral	imprimado integral	integral
0	114	114	113	114
232	116	116	117	115
398	100	110	109	110
590	49	78	75	86
918	29	39	31	41

La solución conteniendo un silano hidrolizable a sílice conduce a recubrimientos más duraderos tanto si el vidrio fue preimprimado como si no con una capa de sílice separadamente con una solución de un silano hidrolizable.

Los ejemplos anteriores se ofrecen para ilustrar la presente invención. Pueden aplicarse diversos perfluoralquilalquilsilanos, silanos hidrolizables, disolventes y concentraciones mediante cualquier técnica convencional y curarse óptimamente a temperaturas adecuadas durante tiempos adecuados para proporcionar superficies no humectantes duraderas a cualesquiera de una diversidad de sustratos de vidrio y plástico, así como a otras superficies inorgánicas tales como metales, cerámicas, esmaltes y películas de metal u óxido de metal. Los sustratos tratados de la presente invención son especialmente adecuados en piezas de automóviles y aeronaves, así como en componentes de construcción.

Reivindicaciones

5

1. Un artículo que comprende un sustrato del cual al menos una porción de su superficie está tratada con una composición que comprende una mezcla de perfluoralquilalquilsilano y silano completamente
10 hidrolizable donde el sustrato está seleccionado del grupo formado por vidrio, plásticos, metales, sustratos recubiertos con polímero orgánico y sustratos con recubrimientos inorgánicos.

15

2. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho perfluoralquilalquilsilano está seleccionado entre compuestos que tienen la fórmula general $R_mR'_nSiX_{4-m-n}$ donde R es un radical perfluoralquilalquilo, R' es vinilo o un radical alquilo, $m+n$ es menos de 4 y X está seleccionado
20 del grupo formado por radicales halógeno, alcoxi y acilo.

25

3. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 2, donde el resto perfluoralquilo de dicho radical perfluoralquilalquilo está seleccionado del grupo formado
25 por CF_3 a $C_{30}F_{61}$.

30

4. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 3, donde dicho resto perfluoralquilo está seleccionado del grupo formado por C_6F_{13} a $C_{18}F_{37}$.

5. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 4, donde dicho resto perfluoralquilo está seleccionado del

grupo formado por C_8F_{17} a $C_{12}F_{25}$.

6. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 2, donde R' está seleccionado del grupo formado por metilo, etilo, vinilo y propilo.

7. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 3, donde X está seleccionado del grupo formado por cloro, bromo, yodo, metoxi, etoxi y acetoxi.

10

8. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 2, donde dicho perfluoralquilalquilsilano está seleccionado del grupo formado por perfluoralquiletiltriclorosilano, perfluoralquiletiltrimetoxisilano, perfluoralquiletiltriacetoxisilano, perfluoralquiletildicloro(metil)silano y perfluoralquiletildietoxi(metil)silano.

9. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 8, donde dicha composición comprende adicionalmente una olefina fluorada.

10. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho silano completamente hidrolizable está seleccionado del grupo formado por silanos que tienen la fórmula general SiX_4 , donde X está seleccionado del grupo formado por radicales halógeno, alcoxi y acilo.

11. Un método de producción de una superficie no humectante sobre un sustrato que comprende poner en contacto una superficie con una composición que comprende una mezcla de perfluoralquilalquilsilano y un silano

completamente hidrolizable donde dicho sustrato está seleccionado del grupo formado por vidrio, plásticos, metales, sustratos recubiertos con polímeros orgánicos y sustratos con recubrimientos inorgánicos.

5

12. Un método de acuerdo con la reivindicación 11, donde dicho perfluoralquilalquilsilano está seleccionado entre compuestos que tienen la fórmula general $R_mR'_nSiX_{4-m-n}$ donde R es un radical perfluoralquilalquilo, R' es un
10 vinilo o un radical alquilo, m+n es menos de 4 y X es un radical seleccionado del grupo formado por radicales halógeno, alcoxi y acilo.

13. Un método de acuerdo con la reivindicación 12,
15 donde el resto perfluoralquilalquilo de dicho radical perfluoralquilalquilo está seleccionado del grupo formado por CF_3 a $C_{30}F_{61}$.

14. Un método de acuerdo con la reivindicación 13,
20 donde dicho resto perfluoralquilo está seleccionado del grupo formado por C_6F_{13} a $C_{18}F_{37}$.

15. Un método de acuerdo con la reivindicación 14,
25 donde dicho resto perfluoralquilalquilo está seleccionado del grupo formado por C_8F_{17} a $C_{12}F_{25}$.

16. Un método de acuerdo con la reivindicación 12, donde R' está seleccionado del grupo formado por metilo, etilo, vinilo y propilo.

30

17. Un método de acuerdo con la reivindicación 12, donde X está seleccionado del grupo formado por cloro,

bromo, yodo, metoxi, etoxi y acetoxi.

18. Un método de acuerdo con la reivindicación 11,
donde dicha composición comprende adicionalmente una
5 olefina fluorada.

19. Un método de acuerdo con la reivindicación 11,
donde el silano hidrolizable está seleccionado del grupo
formado por silanos que tienen la fórmula general SiX_4 ,
10 donde X está seleccionado del grupo formado por radicales
halógeno, alcoxi y acilo.

20. Un método de acuerdo con la reivindicación 11,
donde la superficie del sustrato es primero imprimada con
15 una capa de sílice.